

**DERWENT-** 2001-171325

**ACC-NO:**

**DERWENT-** 200118

**WEEK:**

**COPYRIGHT** 1999 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Impregnating polymer latex with additive, e.g. dye, in presence of supercritical fluid, e.g. carbon dioxide, giving coagulate-free product useful for forming coatings, e.g. on optical components

**INVENTOR:** BAILLET, G; FRANCAIS, E ; MAISONNIER, S ; PERRUT, M ; TARDIAU, P

**PATENT-ASSIGNEE:** ESSILOR INT CIE GEN OPTIQUE SA[ESSI]

**PRIORITY-DATA:** 1999FR-0006885 (June 1, 1999)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE PAGES MAIN-IPC</b>
FR 2795082 A1	December 22, 2000 N/A	021 C08J 003/20

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
FR 2795082A1	N/A	1999FR-0006885 June 1, 1999

**INT-CL (IPC) :** C08F002/24, C08F220/12, C08J003/20, C08L033:06, G02B001/10, G02B005/20

**ABSTRACTED-PUB-NO:** FR 2795082A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Impregnation of polymer latex particles with an additive (I) involves contacting (I) with the latex in presence of fluid (II) under supercritical pressure, in which (I) is soluble, for sufficient time to carry out the impregnation.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a latex comprising polymer particles impregnated with (I).

USE - The latexes impregnated with (I) (specifically dyes, UV or IR absorbers) are useful for forming coatings (e.g. colored films) on articles of polymeric material, e.g. spectacle lenses. Articles (specifically optical or ophthalmological articles) of transparent polymer having at least one face coated with a dried film of the impregnated latex are claimed.

ADVANTAGE - By using (II) (rather than organic solvents), latexes can be impregnated effectively with a wide range of (I) without causing destabilization and coagulation of the latex. The preferred (II) carbon dioxide is non-toxic and readily available on a large scale and at low price.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a schematic diagram of the process.

Reactor 1

Emulsion of dye in latex E

Pump for supplying carbon dioxide P1

Supercritical carbon dioxide atmosphere G

**CHOSEN-** Dwg.1/1

**DRAWING:**

**TITLE- TERMS:** IMPREGNATE POLYMER LATEX ADDITIVE DYE PRESENCE SUPERCRITICAL FLUID CARBON COAGULATE FREE PRODUCT USEFUL FORMING COATING OPTICAL COMPONENT

**DERWENT-CLASS:** A14 A25 A89 P81 V04

**CPI-CODES:** A11-A01A; A11-A01B; A12-L02A; A12-V02A;

**EPI-CODES:** V04-X01B;

**ENHANCED- POLYMER- INDEXING:** Polymer Index [1.1] 018 ; G0351\*R G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D87 F41 F89 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 ; H0022 H0011 ; S9999 S1025 S1014 ; P0088

Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; ND04 ; ND07 ; N9999 N5765\*R ; N9999 N5787\*R N5765 ; Q9999 Q7114\*R ; Q9999 Q7169 Q7158 Q7114 ; Q9999 Q8264\*R ; K9676\*R ; K9483\*R ; Q9999 Q8300 Q8286 Q8264 ; K9905 ; B9999 B4397 B4240

Polymer Index [1.3] 018 ; F13 ; A999 A099 A077

Polymer Index [1.4] 018 ; D01 D07 D33 D79 D50 F23 ; A999 A099 A077

Polymer Index [1.5] 018 ; D01 D07 D25 D22 D41 D42 D50 F15 F08 F07 F34 D06 D11 D10 D20 D18 D79 D94 ; A999 A099 A077

Polymer Index [1.6] 018 ; A999 A077\*R ; A999 A099 A077 ; A999 A544 A486 ; K9836 K9790 ; K9869 K9847 K9790 ; K9858 K9847 K9790

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C2001-051399

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N2001-123735

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 795 082**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **99 06885**

(51) Int Cl<sup>7</sup> : **C 08 J 3/20, C 08 F 2/24, 220/12, G 02 B 1/10, 5/20 //**  
**C 08 L 33:06**

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 01.06.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.12.00 Bulletin 00/51.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : **ESSILOR INTERNATIONAL - COM-  
PAGNIE GÉNÉRALE D'OPTIQUE Société anonyme —  
FR.**

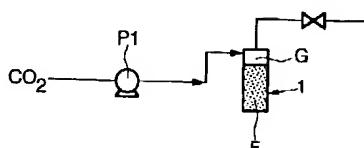
(72) Inventeur(s) : **BAILLET GILLES, TARDIAU  
PASCAL, MAISONNIER SYLVETTE, PERRUT  
MICHEL et FRANCAIS ERIC.**

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : **CABINET HARLE ET PHELIP.**

(54) **PROCEDE D'IMPREGNATION D'UN LATEX PAR UN ADDITIF, LATEX OBTENU ET SON APPLICATION EN  
OPTIQUE.**

(57) Le procédé comprend la mise en contact de l'additif  
avec le latex en présence d'un fluide à pression supercriti-  
que, dans lequel le colorant organique est au moins partiel-  
lement soluble pendant une durée suffisante pour  
imprégnner les particules de polymère du latex avec l'additif.  
Application au domaine de l'optique.



### Procédé d'imprégnation d'un latex par un additif, latex obtenu et son application en optique.

La présente invention concerne d'une manière générale un procédé d'imprégnation d'un latex par un additif et en particulier un additif choisi parmi les colorants organiques, les absorbeurs UV et infrarouges et les colorants laser utilisant un fluide à pression supercritique.

5 L'utilisation d'un latex imprégné d'un additif, par exemple un colorant organique, pour la fabrication d'articles d'optique et ophtalmiques tels que des verres de lunette en matériau polymère transparent permet, contrairement à une imprégnation directe du matériau polymère, d'avoir une meilleure souplesse d'emploi. Ainsi, par exemple 10 on pourrait fabriquer et stocker des compositions de latex de différentes couleurs utilisables pour une coloration à la demande des articles.

15 Comme cela est bien connu, les latex sont des dispersions ou suspensions dans un milieu essentiellement aqueux de particules d'un ou plusieurs polymères essentiellement hydrophobes. Ces latex peuvent éventuellement contenir des quantités mineures d'un ou plusieurs solvants organiques.

20 De façon générale, il est difficile d'incorporer un additif dans un latex par imprégnation des particules de polymères avec l'additif, par exemple un colorant organique.

25 Un problème important associé à l'incorporation d'un additif dans des latex est que très fréquemment la mise en contact de l'additif, par exemple un colorant organique, généralement sous forme d'une solution ou d'une dispersion, provoque une coagulation du latex le rendant inapte à toute utilisation ultérieure, en particulier pour la formation d'un film, par

exemple coloré, sur une surface d'un article en matériau polymère, tel qu'un verre de lunette.

Le document EP-0 442 679 décrit le traitement de latex au moyen d'un gaz liquéfié ou d'un fluide à l'état supercritique pour en éliminer des impuretés de faible masse molaire. Ce procédé ne suggère en aucun cas l'imprégnation de polymères présents sous forme de fines particules dans une suspension de type latex.

On a constaté de façon surprenante qu'il est possible d'imprégnier un latex en phase aqueuse sans déstabiliser l'émulsion et pour une large gamme de produits ainsi véhiculés au sein des particules de polymère par un fluide à pression supercritique.

On sait qu'un fluide en état supercritique, c'est-à-dire dans un état caractérisé soit par une pression et une température respectivement supérieures à la pression et à la température critiques dans le cas d'un corps pur, soit par un point représentatif (pression, température) situé au-delà de l'enveloppe des points critiques représentés sur un diagramme (pression, température) dans le cas d'un mélange, présente, pour de très nombreuses substances, un pouvoir solvant élevé sans commune mesure avec celui observé dans ce même fluide à l'état de gaz comprimé. Il en est de même des liquides dits "subcritiques", c'est-à-dire dans un état caractérisé soit par une pression supérieure à la pression critique et par une température inférieure à la température critique dans le cas d'un corps pur, soit par une pression supérieure aux pressions critiques et une température inférieure aux températures critiques des composants dans le cas d'un mélange (voir à ce sujet l'article de Michel PERRUT paru dans les Techniques de l'Ingénieur "Extraction par fluide supercritique, J 2 770 - 1 à 12, 1999").

Par fluide à pression supercritique, on désignera dans la suite de la demande un fluide à l'état supercritique et un liquide subcritique tels que définis ci-dessus.

Il est à noter que les propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone ainsi que ses coordonnées critiques ( 7,4 MPa et température critique : 31°C) en font le solvant préféré dans de nombreuses applications, surtout qu'il ne présente pas de toxicité et est disponible à très bas prix en très grande quantité; solvant non polaire, le dioxyde de

carbone porté à pression supercritique est parfois additionné d'un co-solvant consistant en un solvant organique qui va modifier le pouvoir solvant de façon notable surtout vis-à-vis de molécules présentant une certaine polarité, l'éthanol étant souvent utilisé à cette fin.

5 Il faut rappeler que les corps sont généralement connus sous trois états : solide, liquide et gazeux. On passe de l'un à l'autre en faisant varier la température et/ou la pression. Or, il existe un point au-delà duquel on peut passer de l'état liquide à l'état gaz ou vapeur sans passer par une ébullition ou à l'inverse par une condensation, mais de façon continue.  
10 Ce point est appelé le point critique.

15 Il est également intéressant de noter qu'un solvant à pression supercritique a non seulement la propriété de dissoudre certains composés, mais également de se dissoudre de façon très importante dans les liquides et certains solides comme les polymères. Ainsi, il est connu que le dioxyde de carbone maintenu à pression supercritique et à une température voisine de sa température critique, peut se dissoudre dans les polymères thermoplastiques courants à raison de 10 à 30% en masse selon la nature du polymère, entraînant d'ailleurs un gonflement important du polymère et un profond changement de ses propriétés physiques, avec une modification importante de ses propriétés mécaniques et un abaissement de sa température de transition vitreuse pouvant atteindre 40°C dans certains cas. Cette propriété est utilisée dans certains procédés de pulvérisation ou d'élaboration de mousses de polymères, ainsi que dans des procédés d'imprégnation en phase solide de polymères d'origine naturelle tels le bois ou le papier, ou synthétiques, tels les textiles synthétiques ou les thermoplastiques.  
20  
25

30 La présente invention a donc pour objet un procédé d'imprégnation des particules de polymère d'un latex avec un additif qui soit simple et efficace et, en particulier, ne provoque pas une coagulation notable des particules de polymère du latex.

35 On atteint les buts ci-dessus, selon l'invention, en fournissant un procédé d'imprégnation des particules de polymère d'un latex par un additif en particulier choisi parmi les colorants organiques, les absorbeurs UV, les absorbeurs infrarouges et les colorants laser, comprenant la mise en contact de l'additif avec le latex en présence d'un

fluide à pression supercritique dans lequel l'additif est au moins partiellement soluble pendant une durée suffisante pour imprégner les particules de polymère du latex avec l'additif.

5 Le procédé selon l'invention permet pratiquement une imprégnation des particules de polymère du latex avec l'additif sans coagulation excessive de celui-ci.

10 Les latex imprégnés obtenus peuvent être déposés sous forme de films minces sur une surface d'un article en matériau polymère transparent, par exemple par trempage ou centrifugation, puis séchés pour former un revêtement sur l'article.

On peut utiliser dans le procédé de l'invention tout type de latex.

15 Parmi les latex convenant dans le procédé de la présente invention, on peut citer les latex de polymères et copolymères d'alkylènes en  $C_1$ - $C_8$  tels que l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le butène-1, le butadiène, le pentène-1, d'alkylènes en  $C_1$ - $C_8$  halogénés tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène; les latex de polymères et copolymères de l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs esters d'alkyle tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle; les latex de polymères et copolymères d'esters et éthers vinyliques tels que le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le vinylméthyléther, le vinyléthyléther, le vinyl n-butyléther, le vinylphényléther, le vinyl cyclohexyléther, le 4-butylcyclohexyléther, le vinyl-p-chlorophénylène glycoléther; les latex de polymères et copolymères de mononitriles oléfiniquement insaturés tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'éthylacrylonitrile, le propio-acrylonitrile; et les latex de polymères et copolymères d'uréthane.

20 On peut également utiliser des mélanges des latex ci-dessus.

25 Une première classe préférée de latex est constituée par les latex poly(méth)acryliques (ACM). Ces latex sont bien connus et sont des latex de copolymères constitués principalement par un (méth)acrylate, tel que par exemple le (méth)acrylate d'éthyle ou de butyle, ou de méthoxy ou éthoxyéthyle, avec une proportion généralement mineure d'au moins un autre comonomère, tel que par exemple du styrène.

30 35 Les latex poly(méth)acryliques recommandés sont les latex de

copolymères acrylate-styrène.

De tels latex de copolymères acrylate-styrène sont disponibles commercialement auprès de la Société ZENECA RESINS sous la dénomination NÉOCRYL®.

Une seconde classe particulièrement préférée de latex est constituée par les latex de polyuréthane (latex PU), en particulier les latex de polyuréthane à motifs polyesters aliphatiques (latex PU (PES)).

De tels latex sont commercialisés par la Société ZENECA RESINS sous la dénomination NÉOREZ®.

Une troisième classe également préférée de latex est constituée par les mélanges de latex PU et latex (méth)acrylique. Dans ces mélanges, le latex (méth)acrylique représente en général 10 à 90%, de préférence 10 à 60%, et mieux 40 à 60% du poids total des latex présents dans le mélange.

D'une manière générale, l'extrait sec des latex de l'invention varie de 5 à 45% en poids, préférentiellement de 7 à 35% en poids, et mieux encore de 10 à 30% en poids par rapport au poids total du latex.

Comme cela est également bien connu, les latex peuvent comporter un agent tensio-actif en une quantité pouvant aller jusqu'à 1% du poids total du latex.

Parmi les agents tensio-actifs, on peut utiliser les produits du commerce BAYSILONE® UL 31, FC 430, commercialisés par la Société 3M, SILWET® LS 7657, L 7604 ou L77 de la Société OSI SPECIALTIES.

Les agents tensio-actifs recommandés sont les benzoates d'alkyle.

Comme cela est également connu, les latex peuvent comporter un agent de réticulation. Par exemple, dans le cas des latex PU, on pourra utiliser comme agent de réticulation les aziridines polyfonctionnelles, les résines de mélamine méthoxylée ou d'urée, par exemple les résines mélamine méthoxyméthylée/formaldéhyde et urée/formaldéhyde, les carbodiimides, les polyisocyanates et les polyisocyanates bloqués. Les agents de réticulation préférés sont les aziridines, en particulier les aziridines trifonctionnelles.

De préférence, les latex de l'invention comportent uniquement de l'eau comme milieu de dispersion. Toutefois, le milieu de dispersion peut comprendre une faible proportion d'un ou plusieurs solvants

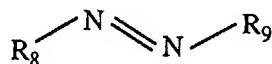
organiques, généralement de 1 à 20%, préférentiellement de 1 à 10% en poids. Dans ce cas, de préférence encore, le latex ne comprend pas de solvants organiques hydrophobes.

5 Les additifs d'imprégnation préférés sont les colorants organiques, les absorbeurs UV, les absorbeurs infrarouges et les colorants laser.

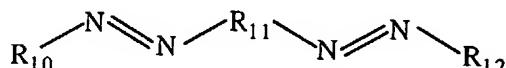
10 Les colorants organiques convenant dans le procédé de la présente invention sont tous colorants organiques au moins partiellement solubles dans le fluide à pression supercritique.

15 Dans la présente description, on entend par colorants organiques les colorants organiques classiques tels que les colorants azoïques, anthraquinoniques, mais également les composés photochromiques tels que les composés de type chromène et spirooxazine.

20 Les colorants azoïques peuvent être des colorants monoazoïques, par exemple de formule :

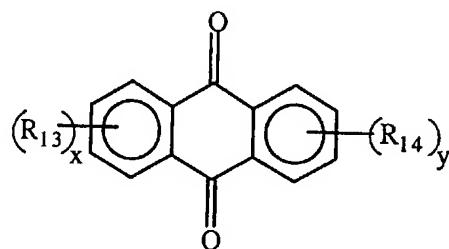


25 où  $\text{R}_8$  et  $\text{R}_9$  sont des radicaux aryles ou des hétérocycles, de préférence des hétérocycles, ou des colorants diazoïques, par exemple de formule :



30 où  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$  sont des radicaux aryles ou des hétérocycles, de préférence des hétérocycles.

Les colorants anthraquinoniques peuvent être représentés par la formule :



où  $R_{13}$  et  $R_{14}$  représentent H, OH, un groupe amine, un groupe alcoxy, un groupe fluorocarboné ou un groupe acylamino, et x et y sont des entiers égaux à 1 ou 2.

5 Parmi les colorants et pigments photochromiques, on peut citer les spirooxazines et les chromènes.

Des colorants et pigments photochromiques du type spirooxazine sont décrits, entre autres, dans les brevets et demandes de brevets US-5 139 707, US-5 114 621, EP-0 245 020, EP-0 388 660 et WO 96/04590.

10 Des colorants et pigments photochromiques du type chromène sont décrits, entre autres, dans les brevets et demandes de brevets WO 90/07507, WO 92/09593, EP-401958, EP-562915, US-3 567 605, US-5 066 818, WO 93/17071 et FR-2 688 782.

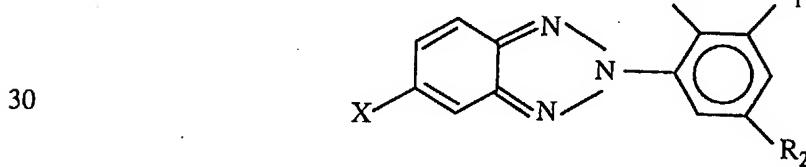
15 On peut bien sûr utiliser dans le procédé selon l'invention des mélanges des colorants organiques ci-dessus.

Il est intéressant de noter que le procédé de l'invention permet l'imprégnation de composés photochromiques du type spirooxazine dans les particules de latex, ce qui n'était pas possible jusqu'à présent.

20 Les absorbeurs UV sont des adjuvants bien connus dans le domaine des polymères et sont disponibles dans le commerce.

Parmi ces absorbeurs UV on peut citer les benzotriazoles, les benzophénones, les dihydroxybenzophénones, les benzimidazoles et les phényl benzoates.

25 Parmi les benzotriazoles, on peut citer les benzotriazoles de formule :



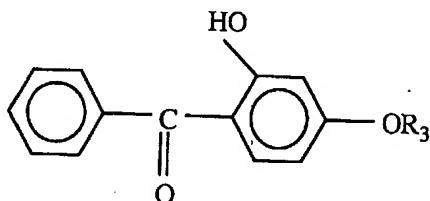
où

35  $R_1$  représente H ou un radical alkyle, de préférence en  $C_1-C_6$ ,  
 $R_2$  représente H ou un radical alkyle, de préférence en  $C_1-C_8$ , et

X représente H ou Cl.

Parmi les benzophénones, on peut citer les composés de formule :

5

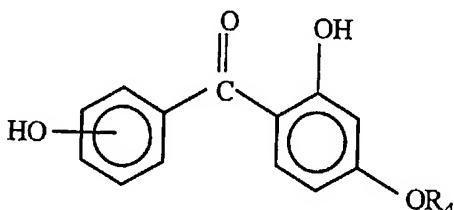


10

où R<sub>3</sub> est un radical alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>.

Parmi les dihydroxybenzophénones, on peut citer les composés de formule :

15

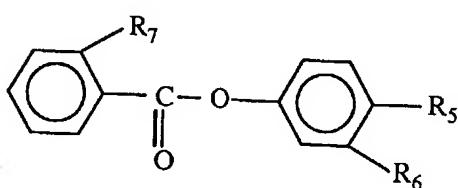


20

où R<sub>4</sub> est un radical alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

Parmi les phényl benzoates, on peut citer les composés de formule :

30



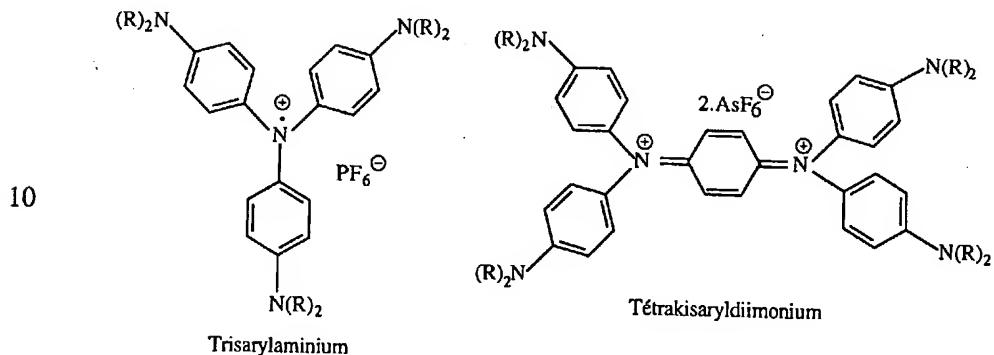
où

R<sub>5</sub> représente H ou un radical alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent H ou OH.

Les absorbeurs infrarouges sont également des adjuvants bien connus.

Parmi ces absorbeurs infrarouges, on peut citer les composés suivants :

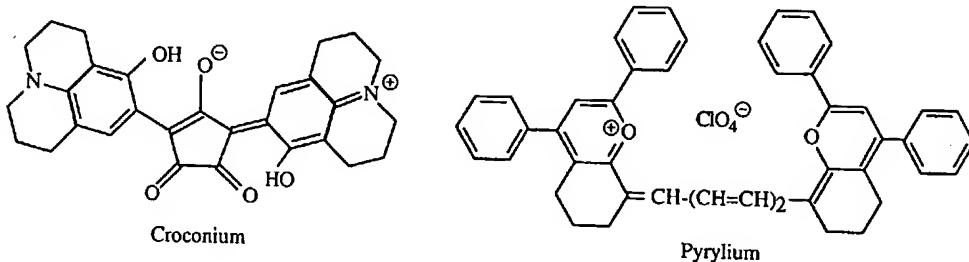
5



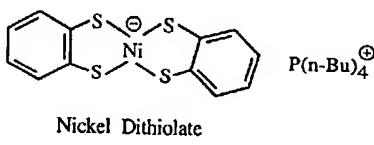
10

15 dans lesquels R représente H ou un alkyle, de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

20



25



30

Parmi les colorants laser, on peut citer les colorants comportant un ou plusieurs chromophores choisis parmi un ou plusieurs complexes de porphyrine qui ont été modifiés par des métaux pour former des complexes de métal porphyrine.

35

Des exemples de chromophores convenables sont la vanadyl phtalocyanine t-butylée et le chlorure d'étain de la phtalocyanine t-butylée qui absorbent à une longueur d'onde de 694 nm et qui conviennent pour la protection vis-à-vis d'un laser à rubis.

On peut utiliser dans le procédé de l'invention tout fluide à pression supercritique qui ne provoquent pas la dissolution ni par suite la coagulation des particules du latex. Parmi ces fluides, on peut citer l'éthylène, le propylène, l'éthane, le propane, le butane, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le protoxyde d'azote, les fluorocarbures en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  tels que le chlorotrifluorométhane, le tétrafluorométhane, le dichlorodifluorométhane et le dichlorotétrafluoroéthane ou des mélanges de ces fluides avec un solvant organique approprié tel qu'un alcool, par exemple l'éthanol.

Le fluide à pression supercritique préféré est le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ou un mélange de  $\text{CO}_2$  et d'éthanol, par exemple comprenant 1 à 20% en poids d'éthanol.

La température du fluide à pression supercritique est généralement de 0 à 150°C, de préférence de 0 à 80°C.

De préférence, le fluide à pression supercritique est un fluide à l'état supercritique. La température du fluide à l'état supercritique est de préférence de 31 à 150°C, mieux de 31 à 70°C.

La pression du fluide à pression supercritique utilisée dans l'invention variera avec la température utilisée, de sorte que les particules de polymère du latex ne soient pas dissoutes dans le fluide. En général, les pressions varieront de 0,73 à 30 MPa, et sont de préférence de l'ordre de 15 MPa.

De manière générale, les conditions de pression et température doivent permettre d'obtenir une masse volumique élevée du fluide supercritique, par exemple de  $\text{CO}_2$ , afin d'augmenter son pouvoir solvant. A titre d'exemple, la masse volumique de  $\text{CO}_2$  est de 810 kg/m<sup>3</sup> à 20 MPa et 45°C et de 900 kg/m<sup>3</sup> à 30 MPa et 45°C.

Le fluide à pression supercritique tel que  $\text{CO}_2$  doit, préférentiellement, être mis en contact avec l'émulsion (latex plus additif) de façon à former une phase légère au-dessus de celle-ci, car il est recommandé d'éviter un bullage du fluide à pression supercritique à travers l'émulsion.

L'additif, par exemple le colorant organique, doit être préalablement mélangé au latex afin de réduire la distance à parcourir pour imprégner la phase organique de l'émulsion.

L'émulsion, c'est-à-dire le mélange du latex et de l'additif, est de préférence agitée en continu pendant l'imprégnation de manière efficace mais pas trop cisaillante afin d'éviter toute dégradation de l'émulsion.

La durée de contact entre l'additif à imprégner et les particules de polymère du latex en présence du fluide supercritique, doit être suffisante pour assurer une imprégnation appropriée de l'additif, dépend des conditions de pression et température de fluide à l'état supercritique, et de la nature de l'additif et du latex. Cette durée doit être suffisamment longue pour permettre une imprégnation complète de la phase organique et est généralement de l'ordre de une à plusieurs heures, par exemple 6 à 7 heures, et mieux encore, d'au moins 10 heures.

Le taux d'additif utilisé dans le procédé de l'invention varie de 0,1 à 10% en poids, de préférence 0,5 à 5%, et mieux 1 à 3% en poids par rapport au poids de l'extrait sec du latex.

Les particules de polymère du latex, après imprégnation, ont en général une granulométrie moyenne de 50 à 400 nm, de préférence 80 à 300 nm et mieux 150 à 250 nm.

On va maintenant décrire un exemple de mise en oeuvre du procédé de l'invention, en référence à la figure annexée qui est une représentation schématique des moyens de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

En se référant à la figure, un latex et un colorant organique (0,1 à 10% en poids de colorant par rapport à l'extrait sec de latex) sont introduits dans un réacteur 1 et agités pour former une émulsion E. Du CO<sub>2</sub> est alors pompé par la pompe P1 et introduit dans le réacteur 1 jusqu'à obtenir une atmosphère G de gaz puis de fluide à l'état supercritique (par exemple jusqu'à une pression de 15 MPa et une température de 45°C). On maintient les conditions pendant un temps suffisant, par exemple 2 heures, tout en agitant l'émulsion E. Après élimination du fluide (par détente), on récupère un latex coloré selon l'invention.

La présente invention concerne également un latex imprégné avec un additif choisi parmi les colorants organiques, les absorbeurs UV, les absorbeurs infrarouges et les colorants laser. Les latex imprégnés préférés selon l'invention sont les latex colorés, de préférence les latex de polyuréthane dont les particules de polymère sont imprégnées d'un

colorant organique, en particulier un composé photochromique.

5 Les latex imprégnés, en particulier les latex colorés, selon l'invention, ont de préférence des particules de polymère qui, après imprégnation, ont un diamètre de particule de 50 à 400 nm, de préférence 80 à 300 nm et mieux 150 à 250 nm.

10 L'invention concerne encore un article en matériau polymère transparent tel qu'un article d'optique ou ophtalmique dont au moins une face est revêtue d'un film séché, d'un latex selon l'invention, en particulier un latex coloré et tout particulièrement avec un composé photochromique spirooxazine.

### Exemples 1 et 2

15 On a coloré un latex selon le procédé décrit ci-dessus avec un colorant anthraquinonique et un composé photochromique.

Le colorant est mélangé au latex avant traitement de celui-ci par le fluide à l'état supercritique.

20

#### Conditions d'imprégnation

Fluide supercritique : CO<sub>2</sub>, 15 MPa, 45°C

25 Proportion de colorant organique  
dans le mélange : 1%  
(% en poids par rapport à l'extrait sec du latex)

30 Vitesse d'agitation du mélange de latex  
et de colorant organique : 200 t/minutes

Durée du traitement : 2 heures

Caractéristique du latex

5      Latex statistique acrylate de butyle/  
méthacrylate de méthyle (60/40 en poids), préparé comme indiqué par la  
suite.

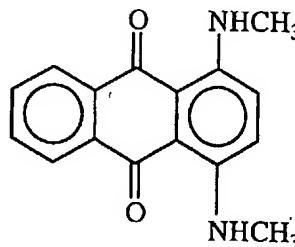
$T_g = 0^\circ\text{C}$

10     Diamètre moyen des particules : 184 nm  
10     Extrait sec : 42% poids/poids

Colorants organiques

15     Colorant anthraquinonique

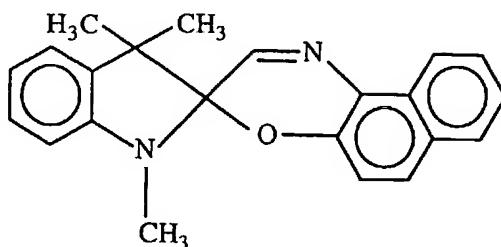
20



Disperse blue 14

25     Colorant photochromique

30



35     1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,3'-(3H)-naphth-[2,1-b] [1,4] oxazine.

On constate qu'il n'y a pas de coagulation notable du latex.

Après dépôt et filmification sur un substrat, on obtient un film de couleur bleu ou présentant des propriétés photochromiques.

5

### Exemples 3 à 6

On a dilué le latex de l'exemple 1 dont la teneur initiale en matière sèche était de 42% en poids avec de l'eau de façon à obtenir un latex à 21,5% en poids de matière sèche.

On rajoute ensuite en agitant de l'éthanol et le composé photochromique.

Les proportions d'éthanol, la nature et la quantité de composé photochromique ajouté, sont données dans le tableau ci-dessous.

L'imprégnation a été effectuée avec du CO<sub>2</sub> supercritique à une pression de 20 MPa et une température de 45°C, comme décrit en liaison avec la figure.

Les durées d'imprégnation sont données dans le tableau.

20

### TABLEAU

		Composé photochromique	Ratio EtOH/latex dilué	Ratio photochromique/latex dilué	Temps de traitement	T
25	Ex. 3	Ph 1	3 %	2 %	7 h 00	0,24 %
	Ex. 4	Ph 1	20 %	5 %	15 h 00	0,65 %
30	Ex. 5	Ph 2	20 %	5 %	6 h 00	0,9 %
	Ex. 6	Ph 2	20 %	10 %	15 h 00	1,3 %

Ph 1 : 3,3-di-(4-méthoxyphényl)-[3H]naphto[2,1-b]pyranne.

Ph 2 : 1,3-dihydro-1-isobutyl-3,3-diméthylspiro[2H-indole-2,3'-(3H)]-napht-[2,1-b][1,4]oxazine.

35

Des films obtenus à partir de ces latex présentent des propriétés photochromiques.

T est le % en masse de composé photochromique dans le film de latex correspondant, après durcissement de celui-ci.

5

Le dosage est effectué de la façon suivante :

Une couche de latex est durcie sur un support.

Cette couche superficielle est ensuite grattée, récupérée et pesée.

10

La matière récupérée est ensuite redissoute dans le chloroforme.

La concentration en composé photochromique est ensuite dosée par spectrométrie en se plaçant à une valeur de longueur d'onde correspondant au  $\lambda$  max du composé photochromique.

15

### Préparation d'un latex statistique ABu/MMA 60/40

#### Préparation du pied de cuve

20

0,82 g de tensio-actif DISPONIL® A 3065 (mélange d'alcools gras à 30 EO, 65% de matières actives) et 0,55 g de tensio-actif DISPONIL® FES ( $C_{12-14}(OCH_2CH_2)_{12}OSO_3^-Na^+$ ) sont solubilisés dans 148,9 g d'eau. On agite le mélange pendant 10 minutes puis on l'introduit dans un réacteur à doubles parois dont le couvercle comporte 5 entrées (pour l'azote, le thermomètre, l'agitateur, la coulée de l'amorceur et la coulée de l'émulsion).

25

#### Préparation de la préémulsion

30

De façon concomitante, on dissout 7,36 g de DISPONIL® A 3065 et 4,8 g de DISPONIL® FES dans 164,8 g d'eau tamponnée par ajout de 0,57 g de  $NaHCO_3$ . On agite la solution, puis, tout en maintenant l'agitation, on rajoute 161,9 g d'acrylate de butyle et 107,4 g de méthacrylate de méthyle.

Préparation de la solution d'amorçage

En parallèle, on dissout 1,6 g de persulfate de sodium dans 12,4 g d'eau.

5

Préparation du copolymère statistique

On ajoute dans le réacteur renfermant le pied de cuve, par les 10 entrées prévues à cet effet, en 4 heures et en parallèle, la préémulsion et la solution d'amorçage. (L'addition de la première goutte de persulfate de sodium indique le temps zéro de la réaction de polymérisation). La température de la réaction est de 70°C.

Le produit obtenu est un latex d'acrylate de butyle/méthacrylate 15 de méthyle 60/40, statistique.

Une fois séché, le copolymère présente une température de transition vitreuse (Tg) de 0°C.

## REVENDICATIONS

1. Procédé d'imprégnation des particules de polymère d'un latex par un additif, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en contact de l'additif avec le latex en présence d'un fluide à pression supercritique, dans lequel l'additif est au moins partiellement soluble, pendant une durée suffisante pour imprégner les particules de polymère du latex avec l'additif.  
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mise en contact de l'additif avec le latex en présence du fluide à pression supercritique consiste à former un mélange de l'additif et du latex et à agiter le mélange en présence du fluide à l'état supercritique.  
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le fluide à pression supercritique forme une phase légère au-dessus du mélange de l'additif et du latex.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la durée de la mise en contact de l'additif et du latex en présence du fluide à pression supercritique est de 6 à 7 heures, de préférence d'au moins 10 heures.  
15
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les latex sont choisis parmi les latex (méth)acryliques, les latex de polyuréthanes et leurs mélanges.  
20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le latex ne comprend pas de solvant hydrophobe.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluide à pression supercritique est le dioxyde de carbone ou un mélange de dioxyde de carbone avec 1 à 20% en poids d'éthanol.  
25
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluide à pression supercritique est à une température de 0 à 150°C, de préférence 0 à 80°C et une pression de 0,73 à 30 MPa.  
30
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le fluide à pression supercritique est un fluide à l'état

supercritique à une température de 31 à 150°C, de préférence 31 à 70°C et une pression de 0,73 à 30 MPa.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif est choisi parmi les colorants organiques, les absorbeurs UV, les absorbeurs infrarouges et les colorants laser.

10 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'additif est un colorant organique choisi parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les composés photo-chromiques et leurs mélanges.

15 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le colorant organique est un composé photochromique spirooxazine.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion d'additif par rapport au poids d'extrait sec du latex varie de 0,1 à 10%, de préférence 0,5 à 5%, et mieux de 1 à 3% en poids.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules de polymère du latex ont une granulométrie moyenne, après imprégnation, de 50 à 400 nm, de préférence 80 à 300 nm et mieux 150 à 250 nm.

15. Latex comprenant des particules de polymère imprégnées d'un additif.

25 16. Latex selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'additif est choisi parmi les colorants organiques, les absorbeurs UV et infrarouges et les colorants laser.

17. Latex selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les latex poly(méth)acryliques, polyuréthanes et leurs mélanges.

30 18. Latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il ne comporte pas de solvant hydrophobe.

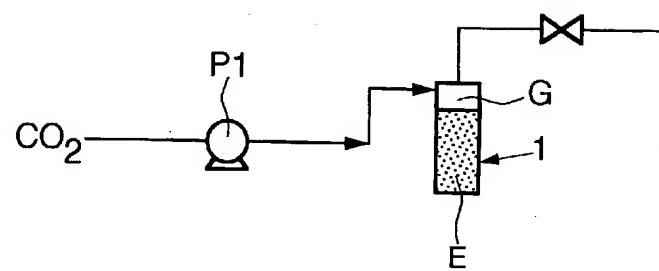
19. Latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce qu'il a un diamètre moyen de particules de 50 à 400 nm, de préférence 80 à 300 nm et mieux de 150 à 250 nm.

35 20. Article en matériau polymère transparent ayant au moins une face revêtue d'un film séché d'un latex selon l'une quelconque des revendications 15 à 19.

21. Article d'optique ou ophtalmique selon la revendication 20.

2795082

1/1



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 576365  
FR 9906885

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications énoncées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 1 578 307 A (FARBENFABRIK BAYER AG) 14 août 1969 (1969-08-14) * revendication 1 * * page 2, ligne 31 - page 3, ligne 23 *	15-18
X	FR 2 285 430 A (EASTMAN KODAK CO) 16 avril 1976 (1976-04-16) * revendications 1,8 * * page 16, ligne 3 - ligne 21 *	15-19
X	US 5 380 787 A (SAKUMA HOTOJI) 10 janvier 1995 (1995-01-10) * revendication 1 * * colonne 5, ligne 30 - ligne 33 *	20
X	JP 06 239028 A (CANON INC) 30 août 1994 (1994-08-30) & DATABASE WPI Week 9439 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994-313390 * abrégé *	20,21
A	US 5 308 648 A (PRINCE WILLIAM D ET AL) 3 mai 1994 (1994-05-03) * revendications 1,2,4 * * colonne 6, ligne 18 - ligne 39 *	1
A,D	EP 0 442 679 A (ROHM & HAAS) 21 août 1991 (1991-08-21) * revendications 1-11 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.)
		C08J
1		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 février 2000		Hallemeesch, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non-dortive		
P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a pas été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
& : membre de la même famille, document correspondant		